

## SYNTHESIS OF METHANOL

Patent Number: JP57126434  
Publication date: 1982-08-06  
Inventor(s): HASHIMOTO MASAO; others: 04  
Applicant(s): MITSUI TOATSU KAGAKU KK  
Requested Patent: JP57126434  
Application Number: JP19810009716 19810127  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C07C31/04; C07C29/15  
EC Classification:  
Equivalents:

---

### Abstract

---

**PURPOSE:** To prepare methanol from CO or CO<sub>2</sub> and hydrogen, in high selectivity, with suppressed formation of hydrocarbon by-products, by carrying out the reaction using water as the slurry medium and Cu, Pd or Pt as the catalyst, in the presence of a basic substance.

**CONSTITUTION:** In the preparation of methanol from carbon monoxide and/or carbon dioxide and hydrogen, the reaction is carried out in an aqueous slurry containing a basic substance selected from water-soluble basic substance such as LiOH, NaOH, etc., oxides or hydroxides of the IIB-, IIIA-, IVA- or IVB-group elements such as zinc oxide, zinc hydroxide, etc., amines, phosphines, and arsines, in the presence of at least one substance selected from the element of copper, palladium and platinum and their oxides.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

---

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—126434

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和57年(1982)8月6日

C 07 C 31/04

6742—4H

29/15

// B 01 J 23/56

7624—4G

23/76

6674—4G

27/00

7059—4G

31/02

7059—4G

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ メタノールの合成方法

藤沢市片瀬海岸 3—16—20

⑯ 特 願 昭56—9716

⑯ 発 明 者 藤原謙二

⑯ 出 願 昭56(1981)1月27日

横浜市戸塚区飯島町2070

⑯ 発 明 者 橋本正雄

⑯ 発 明 者 杉山栄一

横浜市戸塚区矢部町1541

小田原市前川524—1

⑯ 発 明 者 小野博司

⑯ 出 願 人 三井東圧化学株式会社

藤沢市弥勒寺3—6—8

東京都千代田区霞が関3丁目2

⑯ 発 明 者 吉田研治

番5号<sup>A</sup>

明 細 書

1 発明の名称

メタノールの合成方法

2 特許請求の範囲

1) 一酸化炭素および／または二酸化炭素と水素を、銅、パラジウム、白金の元素またはそれらの酸化物の中から選ばれた1種以上と塩基性物質とを含有する水媒体スラリー中で反応させることを特徴とするメタノールの合成方法。

2) 塩基性物質が、水溶液として塩基性を示すアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の化合物である特許請求範囲第1項に記載の方法。

3) 塩基性物質が、周期律表ⅡB、ⅢA、ⅣB、ⅣAまたはⅣB族元素の酸化物もしくは水酸化物である特許請求範囲第1項に記載の方法。

4) 塩基性物質が、アミン類、ホスフィン類またはアルシン類である特許請求範囲第1項に記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、一酸化炭素および／または二酸化炭素と水素を原料とするメタノールの合成方法に関する。

一酸化炭素もしくは二酸化炭素と水素からのメタノール合成は、工業的には亜鉛—クロム系触媒を用いて、300～400℃、300～350気圧の条件下で反応を行なう「高圧法」と、銅—亜鉛系触媒を用いて、250～300℃、50～150気圧の条件下で反応を行なう「低圧法」などが知られている。

これらの方法は、いづれも、多年にわたり改良を積み重ねて現在のプロセスに至ったもので、高度に完成された技術と云えるものではあるが、いまだに、改良されるべき問題点が少なくはない。

これらの問題点の1つとして、反応器の問題がある。工業的に使用されているメタノール合成の反応器としては、多管式熱交換器のチューブ内に触媒を充填し、チューブの外側を冷却する方式か、あるいは多段より成る触媒充填層を

断熱的に操作し、段間にて何らかの温度調節方法を有する方式が一般的である。

しかし、これらの反応器の方式では、必然的に反応器内に温度分布が存在し、また、その温度制御もエネルギーの損失を極力抑えるという前提に立つと、決して容易ではない。このため、合成ガスのメタノールへのワンパスの転化率は、理論的に期待される値よりも低くならざるを得ない。その結果として、未反応ガスの循環に要するエネルギーや、反応器の容量などの面での損失を伴う。また、これらの方式の反応器では、一層の大型化を目指しているメタノールプラントにおいて、設計の困難性や設備投資額の増大などの問題なども有している。

また、もう1つのメタノール製造プロセスの問題点として、原料となる合成ガス中の一酸化炭素と水素のモル比の制御がある。公知のように、メタノールの合成は、1モルの一酸化炭素に対し2モルの水素、あるいは、1モルの二酸化炭素に対し3モルの水素が必要である。しか

造プロセスの抱える問題点を解決する1つの方向を示すものとして、高く評価されるべきものである。未だ、プロセス検討の段階にあり、工業化装置の規模での既存プロセスとの得失は、明らかにされていない。しかし、この方法固有の問題に、(1)媒体として使用する炭化水素油の劣化の問題や、(2)かなり改善されとは云え、反応器全体を断熱的に操作することによる温度分布の問題、(3)触媒の摩耗による微細粒子の生成と、それに伴う固液分離の問題等があり、これらの問題点は今後の改良が必要である。

本発明は、スラリー法メタノール合成プロセスの前記のような問題点の解決に寄与することを目的とする新しい方法を提供するものである。

銅、パラジウムまたは白金が、メタノール合成に活性を示すことは公知である。これらは、いづれも、気相中で、金属として単独に、あるいは、酸化亜鉛、シリカゲル、酸化ランタン、酸化マグネシウムなどの塩基性物質の共存下で、メタノールへの高い選択性を有する触媒として

しながら、近年の石油資源問題に起因する化学工業原料、特に合成ガス原料の重質油への指向は、合成ガス製造装置により得られる合成ガス中の水素濃度を非常に低いものとしている。合成ガス原料として石炭を使用する場合にも、この傾向は著しい。この問題は、いわゆる、水性ガスシフト装置と、これに伴う過剰の二酸化炭素を除去する脱炭酸装置の設置により、解決されるものであるが、前述したような高度に合理化された、今日のメタノール製造プロセスにおいては、このための投資額の増大とエネルギーの損失は、決して小さな問題ではない。

以上のようなメタノール製造プロセスの問題点を改良する1つの方法として、メタノール合成を不活性媒体に分散させたメタノール合成触媒を用いて行なわせる、スラリー法合成プロセスがある。例えば、ハイドロカーボンプロセス (1976年、11月号、122頁)記載で不活性媒体として炭化水素油が用いられている。

この方法は、先に述べたようなメタノール製

有効である。

しかし、これらの触媒をスラリー相として使用する場合には、常に少量の炭化水素を副生する上に、活性も低い。このような、メタン、エタン、エチレン等の炭化水素類の副生は、たとえ少量であっても、メタノールの合成ループにどんどん蓄積していくので、メタノール合成にとっては大きな障害であり、この方法の極めて重大な欠陥である。

本発明者等は、このような欠陥を克服すべく研究を重ねてきたところ、スラリー媒体として水を使用し、かつ、塩基性物質の共存下で、銅、パラジウムまたは白金が、メタノール合成に高い選択性を有し、しかも炭化水素の生成が極めて少量に抑制されることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は一酸化炭素および/または二酸化炭素と水素を、銅、パラジウム、白金の元素またはそれらの酸化物の中から選ばれた1種以上と塩基性物質とを含有する水媒体スラ

リー中で反応させて、メタノールを合成する方法である。

本発明の方法で使用する銅、パラジウム、白金の元素またはそれらの酸化物の中から選ばれる1種以上とは、メタノールの生成反応に活性を示す触媒成分であつて、金属状の銅、パラジウム、白金または $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$ の酸化銅、 $\text{PdO}$ 、 $\text{PdO}_2$ の酸化パラジウム、 $\text{PtO}$ 、 $\text{PtO}_2$ 、 $\text{Pt}_3\text{O}_4$ の酸化白金のいずれか1種あるいは、これらの中から選ばれた2種以上を混合したものである。

本発明の方法で使用する塩基性物質とは、水溶性の塩基性物質または水に不溶の固体もしくは液体塩基を言う。水溶性の塩基性物質としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムのような苛性アルカリのほか、水に溶解または水と反応して苛性アルカリとなる酸化リチウム、金属リチウム、酸化ナトリウム、金属ナトリウムのようなアルカリ金属およびそれらの酸化物がある。また、このほか、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭

酸水素カリウム、磷酸三ナトリウムのような無機酸の塩や、酢酸カリウム、クエン酸ナトリウムのような有機酸の塩などの水に溶解して塩基性を呈する化合物も有効である。

また、上記のアルカリ金属をマグネシウム、カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属でおきかえた化合物も同等に有効である。

水に不溶の固体塩基としては、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、酸化イットリウムや、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化チタン、シリカゲル、酸化グルマニウムのような周期律表のⅡB、ⅢB、ⅣA、ⅤB族元素の酸化物もしくは水酸化物が有効である。また、一般には固体酸と考えられている酸化アルミニウムや水酸化アルミニウムのようなⅢA族元素の酸化物もしくは水酸化物も、本発明のように水媒体中のスラリーとして使用する場合には、有効に作用するので、ここでは、塩基性物質の中に含まれる。

また、液体塩基としては、アミン類、ホスフィン類またはアルシン類が挙げられる。アミン類

としては、アンモニア、モノエチルアミン、アニリン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリフェニルアミン、シクロヘキシルアミン、ピリジン、ピコリンなどの1級、2級、3級または環状アミンのほか、テトラメチルアンモニウムアセテートのような4級アンモニウム塩や、トリエタノールアミン、エチレンジアミンのような他の官能基を有するアミンや、さらに陰イオン交換樹脂などがある。

ホスフィン類またはアルシン類としては、上記アミン類の窒素を、リンまたはヒ素でおきかえた化合物がある。

本発明の方法における水媒体スラリーとは、前記の銅、パラジウム、白金の金属およびまたはそれらの酸化物等の触媒活性成分を水中に微細に分散し、さらに塩基性物質を溶解および/または分散含有させた水懸濁液である。また、塩基性物質を溶解するための、水溶性有機溶媒を含んでいてもよい。

この水媒体スラリーにおいて、触媒成分とし

ての、銅、パラジウム、白金および/またはそれらの酸化物の水中への分散濃度は、下限には、特に制限はないが、上限は形成されるスラリーの性状の面から制限を受ける。

すなわち、濃度が高すぎると泥状となって、触媒の均一な分散が妨げられ、触媒の量当りのメタノールの生成量が低下するだけでなく、供給する合成ガスの分散も悪くなり効率の低下をもたらす。このような効率の低下の起こらない上限は、触媒の粒度により異なるので、一概には決めることが難しいが、概ね、触媒単体または担持触媒の水に対する濃度として40重量%程度である。したがって、好ましく用いられる触媒単体または担持触媒の水中における濃度は、反応器の容積や前記の制限を考慮して、1~40重量%、更に好ましくは1~30重量%である。

一方、加える塩基性物質の量は、(1)塩基性物質が、水溶性の場合、あるいは、少量のアルコールなどの添加などにより水に可溶となるものの場合、水媒体スラリーのpH値が7~14、

より好ましくは9~13の範囲となる量を使用する。pH値の範囲が7以上であれば、効果が認められるが、強アルカリを高温で使用することは、工業的には腐食などの危険性をもたらすので、pH値14以下が好ましい。

また、(2)塩基性物質が、水に不溶性の場合、やはり、形成するスラリーの性状の面から濃度の制限をうける。したがって、触媒成分と合計して、1~40重量%、更に好ましくは、1~30重量%である。この場合、塩基性物質と触媒成分との重量比は、通常、水に不活性の塩基性物質100重量部あたり、銅、パラジウム、白金および/またはそれら酸化物が、0.1~50重量部であることが好ましい。この下限を下廻ると、工業用触媒としては、容量当りのメタノール生成量が少なく不利であり、また、この上限を越えると、加えた塩基性物質としての効果は少なく、触媒成分あたりの効率が低下する。

本発明の方法を実施するにあたり、温度および圧力には、特に制限はない。反応温度は工業

的な反応速度を得るには温度150℃以上が好ましく、また、媒体として使用する水の臨界点や水蒸気圧力を考慮すると、350℃以下が好ましい。特に、好ましい温度範囲は200~300℃である。反応圧力は、反応温度における水蒸気圧力よりも高い圧力が好ましく、また、消費電力の面から現在の高圧メタノール合成プロセスの合成圧力を越えるべきではない。通常は、上記の好ましい温度範囲に対応して、50~400気圧が好ましい。

本発明の方法に使用する一酸化炭素および/または二酸化炭素と水素を含有する混合ガス(合成ガス)中の各原料のモル比は、通常のメタノール合成よりも範囲を広くすることができる。

すなわち、本発明の方法は、多量の媒体としての水の存在下で反応が行なわれるため、一酸化炭素の1部は、式(1)にしたがい、水と反応して水素と二酸化炭素に転化する。



したがって、水素に対して過剰の一酸化炭素が

含まれている合成ガスでも、充分使用することができる。極端な場合として、純一酸化炭素のみからでも、メタノールの合成は可能である。

前記式(1)の水性ガスシフト反応は、メタノール合成触媒として白金を使用する場合には、白金が水性ガスシフト反応の触媒能を有するため、速やかに進行する。さらに、媒体中に少量のルテニウム、ロジウム、イリジウム等のよく知られた水性ガスシフト反応触媒を存在させると、前記(1)式の反応は、著しく促進される。

この水性ガスシフト反応により生成する二酸化炭素は、必要に応じて、メタノール合成ループ内に脱炭酸装置を設けることにより、系外へ除去することは容易である。

本発明の方法は、メタノール合成プロセスの反応器として気泡塔方式を採用することにより、工業的な規模での実施が可能である。水中に触媒を懸濁させておいて、下方から、一酸化炭素もしくは二酸化炭素と水素より成る合成ガスを供給する。合成ガスは、気泡となって、スラリ

ー相を上昇し、上部から未反応合成ガス、メタノールおよび水蒸気が、気相として取り出される。媒体としての水は、減少分を適宜補充する。

本発明の方法により、次の様な効果ももたらされる。

- (1)炭化水素の生成が極めて低く、メタノールの選択性が高い。
- (2)媒体としての水は、分解、劣化がなく、安定した操業を保てる。
- (3)メタノール合成に伴う発熱は、水の蒸発潜熱により除去されるため、反応器の熱除去の手段が軽減される。
- (4)反応器の圧力を一定に保ち、かつ、フィードする合成ガス流量を一定に保つと、反応器内は、その圧力条件下における水の沸点に保たれ、かつ、温度分布が全くない状態を得られる。
- (5)水の比重が炭化水素類に比し大きいため、触媒の分散が容易である。
- (6)水性ガスシフト反応が容易に起こるため、極端に一酸化炭素の過剰な合成ガスや、二酸化炭

素と水素からでも、メタノールの合成を可能にする。

(7)他の液体に比較し、水は、取扱いが極めて容易である上、系外に排水を出さない、完全クローズドシステムも可能となる。

以下、実施例および比較例をあげて本発明の方法を更に説明する。

#### 実施例-1

塩化パラジウムを塩化ナトリウム水溶液に溶解し、これを水素ガスにより還元して得られた金属パラジウム粉末2.0gを、150 mlの水に分散させた。これに、水酸化ナトリウム600mgを加えて溶解させ水媒体スラリーを調製した。

このスラリー全量を500 mlの攪拌機付きオートクレープに仕込み、次いで、一酸化炭素と水素の混合ガス(CO/H<sub>2</sub>モル比10)で270 Kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ)に加圧した。

攪拌下でオートクレープを加熱し、220℃に達したときに、圧力は395 Kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ)を示した。このまま6時間反応を続け、冷却後、内容

生成していることが分析された。

炭化水素は、液中、およびガス中のいづれにも検出されなかった。

#### 実施例-3

実施例2において酸化ランタンの代りに、酸化カルシウム1.8g(関東化学 特級)を用い、温度220℃、圧力170 Kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ)とした以外は全く同じ方法で、メタノール合成を行なった。

反応後の液中には、0.95gのメタノールが生成していることが見出された。

#### 実施例-4

カオリン(天然シリカアルミナ)にパラジウムを0.5重量%担持した市販のパラジウム触媒ベレット(ストレーム社製)を、乳鉢で充分粉砕したパラジウム触媒4.0gを150 mlの水に分散させた水媒体スラリーを調製した。

このスラリー全量を用いて、実施例1と同じ方法にて、メタノール合成を行なった。

反応後の液中には、0.37gのメタノールが生

物を取り出し、ガスクロマトグラフにより分析した。

反応終了後の液中には、0.53gのメタノールと、痕跡程度のエタノールおよびアセトアルデヒドが検出された。炭化水素は、液中およびオートクレープ内ガス中のいづれにも検出されなかった。

#### 実施例-2

塩化パラジウムを、パラジウムとして2.0グラム溶解した塩化ナトリウム水溶液に、酸化ランタン1.8g(山田化学 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 99.9%)を加えて充分攪拌し、酸化ランタン担持パラジウムを得た。これを充分水洗した後、水で全量を150 mlとし、500 mlの攪拌機付きオートクレープに仕込んだ。次いで、オートクレープを一酸化炭素と水素の混合ガス(CO/H<sub>2</sub>モル比10)で加圧し、210℃、280 Kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ)で、4時間反応させた。

反応終了後の液中には、1.47gのメタノールと、痕跡量のエタノールおよびn-プロパノールが

生成していることが分析により判明した。

#### 実施例-5

市販の粉状アルミナ担持パラジウム触媒(ストレーム社製、パラジウム0.5%含有)3.0gを、150 mlの水に分散させた水媒体スラリーを調製した。

実施例4と同じ方法で反応を行なわせ、反応後の液中に、0.21gのメタノールを検出した。

#### 実施例-6

実施例3において、酸化カルシウムの代りに、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>、関東化学、99.5%以上)1.8gを用いた以外は全く同じ方法で、反応を行なった。

反応後の液中には、0.45gのメタノールが生成していた。

#### 実施例-7

塩化パラジウム(パラジウム100mg相当)を含む塩化ナトリウム水溶液1.0 mlに塩化亜鉛2.75gを溶解し、次いでこれを、水酸化ナトリウム水溶液で中和して、黄色の沈殿を得た。

この沈殿を、充分水洗した後、150 mlの水中に分散せしめて水素ガスにより還元を行ない、黒色の、水酸化亜鉛担持パラジウムを得た。

再び、充分の水洗の後、黒色沈殿を150 mlの水に分散せしめ、水媒体スラリーを調製した。これを実施例1と同様の条件下でメタノール合成反応に供し、反応後の液中に、0.65 gのメタノールを検出した。

#### 実施例-8

塩化銅 ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、関東化学) 水溶液を、水酸化ナトリウムで中和することによって得られた水酸化銅を、乾燥後、水素還元することにより、金属銅粉末を得た。該金属銅粉末10 gを、15 mlの0.4重量%水酸化ナトリウム水溶液中に分散せしめて、スラリーを調製した。

このスラリーを50 mlの攪拌機付オートクレープに仕込み、一酸化炭素と水素の混合ガス ( $\text{CO}/\text{H}_2$  モル比10) にて加圧し、メタノール合成反応を行わせた。

温度220℃、反応圧力195  $\text{Kg/cm}^2$  (ゲージ) で

素気流中250℃で、6時間還元した。この触媒20 gを150 mlの水中に分散せしめて水媒体スラリーを調製し、実施例1と同じ方法にてメタノール合成反応を行わせた。

反応終了後の液中には125 gのメタノールが生成していた。メタノール以外の含酸素有機化合物および炭化水素の生成は、ガスクロマトグラフには検出されなかった。

#### 実施例-11

ヘキサクロロ白金酸水溶液に、酸化ランタン粉末を混合する方法で、酸化ランタン担持白金触媒 (5%白金含有) を製造した。この酸化ランタン担持白金触媒2 gを水15 mlに分散させて水媒体スラリーとし、50 mlの攪拌機付オートクレープに仕込み、240℃、一酸化炭素と水素との混合ガス ( $\text{CO}/\text{H}_2$  モル比10) の圧力、370  $\text{Kg/cm}^2$  のもとで8時間反応を行わせた。

反応終了後の液中には、75 mgのメタノールが生成し、反応終了後のガス中に、痕跡程度のメタンが検出された。

6時間反応を行わしめ、反応後の液中に、70 mgのメタノールが生成していることを見出した。メタノール以外の含酸素有機化合物および炭化水素の生成は認められなかった。

#### 実施例-9

塩化銅 ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、関東化学) の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ 、キシダ化学) の3%水溶液を、室温・攪拌下で添加する方法により、ホウ化銅の黒色沈殿を得、これを、空気に触れない様にしながら、3回、脱酸素水で水洗した。かくして得られたホウ化銅触媒0.5 gを、15 mlの0.4重量%水酸化ナトリウム水溶液に分散せしめて水媒体スラリーを調製した。

実施例8と同一の反応条件下で、メタノール合成反応を行わしめ、85 mgのメタノールを得た。

#### 実施例-10

工業用メタノール触媒 (ICI-51、銅-亜鉛系) を200メッシュ以下の粒子に粉碎し、水

#### 実施例-12

酸化ランタン担持白金触媒に代りアルミナ担持白金触媒 (白金5%、ストレーム社製) 2 gを用いた他は、実施例11と同じ方法で反応を行わせた。

反応終了後の液中に、20 mgのメタノールが検出された。

#### 実施例-13

酸化パラジウム ( $\text{PdO}$ 、ストレーム社製) を、パラジウムとして、2 gを150 mlの0.4%水酸化ナトリウム水溶液に分散させ、水媒体スラリーとし、実施例1と同じ方法で、メタノール合成反応を行わせた。220℃で、圧力は408  $\text{Kg/cm}^2$  (ゲージ) を示し、この圧力下で8時間反応を続け、0.38 gのメタノールを得た。

#### 実施例-14

実施例1において、水酸化ナトリウム600 mgの代わりに、ビリジン12 gを用いた以外は全く同じ方法で反応を行わせ、0.45 gのメタノールを得た。

## 実施例-15

実施例1において、一酸化炭素と水素のモル比 ( $\text{CO}/\text{H}_2$  モル比) を 5.0 に変えた以外は全く同じ方法で反応を行わせた。反応終了後の液中には、0.41 g のメタノールが検出された。

## 実施例-16

実施例12において、一酸化炭素と水素の混合ガスの代りに、純一酸化炭素を用いた以外は、全く同じ方法で反応を行わせた。反応終了後の液中に、1.2 g のメタノールが検出された。

## 比較例-1

実施例1において、水酸化ナトリウム 600 g を加えない以外は、全く同じ方法で、反応を行わせた。この結果、反応終了後の液中には、痕跡程度のメタノールしか検知されなかった。

## 比較例-2

実施例1において、水 150 ml の代りに、n-プロパノール 150 ml を用いた以外は全く同じ方法で反応を行なわせた。

反応終了後の液中には、0.12 g のメタノール

と痕跡程度のエタノールが検出され、また、ガス中には 5.7 ml のメタンが検出された。

## 比較例-3

実施例8において、15 ml の水の代りに、15 ml のn-プロパノールを用いた以外は全く同じ方法で、反応を行なわせた。反応終了後の液中には 0.001 g のメタノールと、0.002 g のエタノールが生成していることが認められ、また、ガス中には、1.6 ml のメタンと少量のエタンが生成していることが検知された。

## 実施例-17

実施例1と同様の方法で調製した金属パラジウム粉末 30 g を、0.4 重量% の水酸化ナトリウム水溶液 500 ml に分散させたスラリーを調製した。

また、流通型反応器として、内径 30 mm、長さ 1 m、有効内容積 690 ml の、耐圧 500  $\text{Kg}/\text{cm}^2$  (ゲージ)、最高使用温度 300  $^{\circ}\text{C}$  の SUS 316 L 製、直立円筒型容器を作製した。該反応器は下方に、SUS 304 の焼結金属より成る分散板を設けて、

触媒としてのパラジウムの粉末がもれない様にすると共に、外部を、バンド式の電気ヒーターで加熱し、温度を、所定の値に保つことができる様な構造となっている。

該反応器に、前記スラリー 530 g を仕込み、下方から分散板を通して、一酸化炭素と水素より成る合成ガス ( $\text{CO}/\text{H}_2$  モル比 0.5) を 15  $\text{NL}/\text{Hr}$  の割合で供給した。反応器出口のガス温度が 250  $^{\circ}\text{C}$  になる様に、ヒーターを調節し、また、反応器内の圧力が、220  $\text{Kg}/\text{cm}^2$  (ゲージ) となる様に、ガスの出口弁で調節を行なった。また、供給する合成ガスは予め、250  $^{\circ}\text{C}$  の加圧水を入れた水蒸気飽和槽を通して、250  $^{\circ}\text{C}$  の水蒸気で飽和させておき、反応器内の水の蒸発によるスラリー濃度の上昇を防いだ。

温度および圧力が定常状態に達した後、3時間、反応をつづけ、出口ガスの1部を採取して、ガスクロマトグラフにて分析したところ、出口ガス組成は、次の通りであった。

一酸化炭素	1.4	容積%
二酸化炭素	22.8	"
水素	55.8	"
メタノール	5.4	"
水	14.6	"
計	100	容積%

特許出願人 三井東圧化学株式会社